(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



# | 1888 | 1888 | 1889 | 1889 | 1888 | 1881 | 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 1888

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 13. Februar 2003 (13.02.2003)

**PCT** 

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 03/012176 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C25D 17/20, 17/16, 17/06, 17/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/08329

(22) Internationales Anmeldedatum:

26. Juli 2002 (26.07.2002)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

01118392.8

28. Juli 2001 (28.07.2001) I

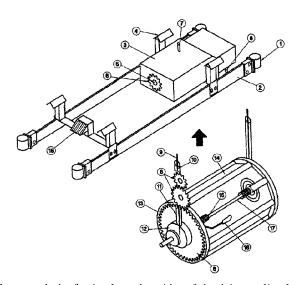
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ALUMINAL OBERFLÄCHENTECHNIK GMBH & CO. KG [DE/DE]; Holzbachstrasse 6, 56249 Herschbach (DE).

- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HELLER, DR., Jörg [DE/DE]; Am Lohmühlchen 28, 51766 Engelskirchen (DE). DE VRIES, Hans [NL/NL]; Zuppeldseweg 15, NL-8181 NG Heerde (NL).
- (74) Anwalt: STERNAGEL, FLEISCHER, GODEMEYER & PARTNER; An den Gärten 7, 51491 Overath (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: DEVICE FOR THE ELECTRODEPOSITION OF ALUMINIUM OR ALUMINIUM ALLOYS FROM ORGANOMETALLIC ELECTROLYTES CONTAINING ALUMINIUM ALKYL

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG ZUM GALVANISCHEN ABSCHEIDEN VON ALUMINUM ODER ALUMINIUMLEGIERUNGEN AUS METALLORGANISCHEN ALUMINIUMALKYLHALTIGEN ELEKTROLYTEN



(57) Abstract: The invention relates to a device for the electrodeposition of aluminium and/or aluminium alloys from organometal-lic electrolytes containing an aluminium alkyl complex, on materials to be coated. Said device comprises a support frame with a trestle and transport recesses, at least one electroplating drum, at least one drive unit for said electroplating drum and one or more support arms for the drum. The device is characterised in that the drive unit (3) is located in an encapsulated gas-tight housing, the electroplating drum (13) has a perforated internal tube (15), which is arranged along the longitudinal axis of the drum and is open at the side, whereby the lateral openings are located directly opposite the electrolyte supply in the electrolyte container and that the electroplating drum (13) consists of a material, which is stable both in aqueous and in organometallic electrolytes at temperatures of up to 110 °C.





(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Vorrichtung zum galvanischen Abscheiden von Aluminium und/oder Legierungen aus Aluminium aus metallorganischen alumiuniumalkylkomplexhaltigen Elektrolyten auf zu beschichtenden Materialien bestehend aus einem Tragrahmen mit Auflagebock und Transportaufnahmen, mindestens einer Galvanisiertrommel, mindestens einer Antriebseinheit für die Galvanisiertrommel und einem oder mehreren Tragarmen für die Galvanisiertrommel, dadurch gekennzeichnet, dass die Antriebseinheit (3) in einem gekapselten gasdichten Gehäuse angeordnet ist, die Galvanisiertrommel (13) ein perforiertes Innenohr (15) besitzt, das entlang ihrer Längsachse angeordnet und seitlich geöffnet ist und wobei die seitlichen Öffnungen direkt gegenüber der Elektrolyteinspeisung im Elektrolytbehälter angeordnet sind die Galvanisiertrommel (13) aus einem Material besteht, das sowohl in wässigren als auch in metallorganischen Elektrolyten bei Temperaturen bis 110°C beständig ist.

### Vorrichtung zum galvanischen Abscheiden von Aluminium oder Aluminiumlegierungen aus metallorganischen aluminiumalkylhaltigen Elektrolyten

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum galvanischen Abscheiden von Aluminium oder Aluminiumlegierungen aus metallorganischen aluminiumalkylhaltigen
Elektrolyten bestehend aus einem Tragrahmen mit Auflagebock und Transportaufnahmen, mindestens einer Galvanisiertrommel, mindestens einer Antriebseinheit für die Galvanisiertrommel und einem oder mehreren Tragarmen für die Galvanisiertrommel.

10

- Die galvanische Beschichtung von Kleinteilen und Schüttgut in wässriger Lösung wie z. B. das Vernickeln oder Verzinken erfolgt üblicherweise in rotierenden, perforierten Trommeln aus Polyethylen oder Polypropylen. Diese Trommeln werden mittels Elektromotoren angetrieben, die in einem Kunststoffgehäuse im Traggestell angeordnet sind. Die Stromübertragung auf die zu beschichtende Ware geschieht meistens mittels flexibler Kupferlitzen, die seitlich an den Trommeln angeordnet sind und zur Verhinderung von unerwünschten Aufwachsungen von Metall durch einen Weich-PVC-Schlauch umhüllt sind.
- Eine galvanische Abscheidung von Aluminium oder Aluminiumlegierungen ist aufgrund der sehr niedrigen Potentiallage von Aluminium aus wässrigen Lösungen nicht möglich. Es ist daher notwendig, die galvanische Abscheidung aus nichtwässrigen organischen Systemen vorzunehmen. Hierzu werden insbesondere aluminiumalkylhaltige Elektrolyte verwendet. Dabei werden üblicherweise organische Lösungsmittel eingesetzt. Die Abscheidung von feinkristallinem glattem Aluminium und Aluminiumlegierungsschichten gelingt daher hervorragend aus wasserfreien aluminiumalkylorganischen Elektrolytsystemen, wobei die Aluminiumalkylorganischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol gelöst werden.
- Die in der wässrigen Galvanik eingesetzten Galvanisiertrommeln sind jedoch in organischen Elektrolytsystemen nicht verwendbar. Dies hängt mit den verwendeten organischen Lösungsmitteln zusammen und mit den Betriebstemperaturen von 90 bis 100 °C bei denen diese Galvanisierung durchgeführt wird. Bei diesen Tem-

peraturen und in den entsprechenden organischen Lösungsmitteln sind die üblichen Trommeln für wässrige Systeme nicht beständig. Sie zerfallen oder lösen sich auf und können daher die Elektrolyte verunreinigen. Es besteht weiterhin die Gefahr, dass sich die Trommeln so stark verziehen, dass die mechanische Stabilität nicht mehr gewährleistet ist.

Aus dem Stand der Technik sind aber auch Galvanisiersysteme für Schüttgut bekannt, die in organischen Medien, insbesondere zur Aluminiumabscheidung, benutzt werden. Diese konnten sich jedoch in der Praxis bisher nicht durchsetzen.

10

Hierzu gehört auch der in der EP 0 042 503 A1 beschriebene Stand der Technik.

Dort wird eine Vorrichtung zum galvanischen Abscheiden von Aluminium aus organischen Elektrolyten beschrieben. Diese Erfindung hat sich zum Ziel gesetzt, eine Vorrichtung zu schaffen, bei der zum Be- und Entladen der Galvanisiertrommel diese nicht mehr aus dem Galvanisiertrog entnommen werden braucht. Dieser Stand der Technik beschreibt, dass zum Füllen der Galvanisiertrommel eine in das Innere des Galvanisiertroges über eine Schleuse führende Transporteinrichtung für die zu beschichtenden Teile eingesetzt wird, die über einer verschließbaren Öffnung der Galvanisiertrommel endet. Das Öffnen und Verschließen der Trommel kann von außen vorgenommen werden, und zum Entleeren der Trommel ist ein mit Inertgas und Inertflüssigkeit beaufschlagbarer Ablassbehälter vorgesehen, der unterhalb des Galvanisiertroges angeordnet ist und mit diesem über ein absperrbares rohrförmiges Verbindungsstück in Verbindung steht.

<sup>25</sup> Bei diesem Stand der Technik handelt es sich um eine sehr aufwendige Konstruktion einer Galvanisiertrommel, die sich in der Praxis bisher nicht durchsetzen konnte.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung zum galvanischen Abscheiden von Aluminium aus organischen Elektrolytsystemen zu schaffen, in der
die Galvanisiertrommel so modifiziert wird, dass sie in den eingesetzten Medien
und bei den angewandten Temperaturen beständig ist, über einen sicheren An-

trieb in brennbaren Medien verfügt und trotzdem eine qualitativ hochwertige Beschichtung mit Aluminium oder dessen Legierungen ermöglicht.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Vorrichtung, bei der die Antriebseinheit 3 in einem gekapselten gasdichten Gehäuse angeordnet ist, die Galvanisiertrommel 13 ein perforiertes Innenrohr 15 besitzt, das entlang ihrer Längsachse angeordnet und seitlich geöffnet ist, wobei die seitlichen Öffnungen direkt gegenüber der Elektrolyteinspeisung im Elektrolytbehälter angeordnet sind, und wobei die Galvanisiertrommel 13 aus einem Material besteht, das sowohl in wässrigen als auch in metallorganischen Elektrolyten bei Temperaturen bis 110 °C beständig ist.

Durch die Kapselung der Antriebseinheit in einem gasdichten Gehäuse wird der Antrieb der Trommel in brennbaren Flüssigkeiten erheblich sicherer gestaltet. Der Kasten besteht vorzugsweise aus Edelstahl, und die Antriebswelle für die Trommel wird mittels einer gasdichten Wellendurchführung mit Dichtung, bevorzugt aus Polytetrafluorethylen, durch die Gehäusewand geführt.

Zur Absicherung des Antriebsmotors und als zusätzliche Sicherheit gegen Eindringen von brennbaren organischen Lösemitteln wird der Gehäusekasten mit Inertgas wie beispielsweise Stickstoff oder Argon geflutet und mit einem Überdruck von vorzugsweise 0,1 bis 0,3 bar versehen. Das Gehäuse ist weiterhin mit einem Füllventil und einem Überdruckablassventil mit Rückschlagklappe ausgerüstet.

Bei jedem Belade- /Entladevorgang wird auf der Station automatisch über das
Füllventil Inertgas in das Gehäuse der Antriebseinheit eingespeist mit einem
Druck, der etwa 0,1 bis 0,2 bar über dem eingestellten Wert des Ablassventils
liegt. Dabei wird die Inertgasatmosphäre im Gehäuse der Antriebseinheit nach
jedem Beschichtungsvorgang gespült und der Überdruck im Gehäuse nach jedem
Zyklus neu eingestellt. Die Spülzeit bzw. Inertgas-Spülmenge wird über die Anlagensteuerung festgelegt.

Ein weiteres Problem der aus dem Stand der Technik bekannten Galvanisiertrommeln ist die Beständigkeit des Trommelmaterials. Herkömmliche Trommelmaterialien wie beispielsweise Polyethylen und Polypropylen sind auf Dauer in den organischen Lösungsmitteln, die für die Aluminiumbeschichtung verwendet werden, nicht stabil.

Dieses Problem wird gelöst durch Verwendung von geeigneten Kunststoffen, die sich nicht in organischen Lösungsmitteln lösen und mit Glasfaser verstärkt sind. In bevorzugter Weise sind die Galvanisiertrommeln aus mindestens glasfaserverstärktem Polyphenylensulfid mit einem Glasfaseranteil von mindestens 40 % hergestellt. Dies gewährleistet die chemische Beständigkeit der Galvanisiertrommeln bei Einsatztemperaturen im Elektrolyt bis 110 °C als auch die Abriebbeständigkeit.

In bevorzugter Ausführungsform werden auch die Antriebszahnräder aus diesem Material hergestellt. Zusätzlicher Vorteil ist, dass das Material auch in verdünnten Säuren und Laugen beständig ist, so dass die Vor- und Nachbehandlung der zu galvanisierenden Teile in wässrigen Systemen, wie Säuren und/oder Laugen ohne Umfüllen in derselben Trommel stattfinden kann.

Die Ausrüstung der Galvanisiertrommel mit einem perforierten Innenrohr führt zu einer Verbesserung der Elektrolytumwälzung. Bei der galvanischen Metallab-20 scheidung aus organischen Elektrolyten spielt die Elektrolytumwälzung eine äußerst wichtige Rolle, da bedingt durch die begrenzte Löslichkeit der metallorganischen Komplexe bei ungenügender Umwälzung des Elektrolyts sehr schnell eine Metallionenverarmung in der Flüssigkeitsgrenzschicht am Produkt auftreten kann. Dies führt zu qualitativen Einbußen bei der Beschichtung der Materialien, insbe-25 sondere zur Verbrennung der zu beschichtenden Materialien, zu rauhen und unebenen Schichten und u.U. sogar zu Elektrolytzersetzung. Dieses Problem tritt besonders bei der Legierungsabscheidung von Aluminium auf, wird aber auch bei reinen Aluminiumabscheidungen beobachtet. Um dieses Problem zu vermeiden, ist die erfindungsgemäße Vorrichtung in der Trommel mit einem perforierten Innenrohr ausgerüstet, welches entlang der Längsachse der Galvanisiertrommel angeordnet ist und über seitliche Öffnungen zur Behälterwand des Elektrolytbehälters verfügt. Beim Absetzen der erfindungsgemäßen Vorrichtung im Elektrolysebad befinden sich die seitlichen Öffnungen dieses Innenrohrs direkt gegenüber

den Elektrolyteinspeiseleitungen in der Behälterwand. Hierdurch wird erreicht, dass während der Beschichtung mit hoher Geschwindigkeit direkt frischer Elektrolyt durch das Innenrohr zum Beschichtungsgut gepumpt wird, so dass ein guter Austausch sicher gestellt ist und die oben beschriebenen Nachteile nicht auftreten können. Weiterhin ist es möglich, in einer bevorzugten Ausführungsform in diesem Innenrohr eine zusätzliche Hilfsanode anzuordnen, damit so die lokale Metallionenkonzentration noch gesteigert werden kann und die Beschichtungsgeschwindigkeit erhöht wird.

Im Stand der Technik sind die Tragarme üblicher Trommeln meistens gummiert und damit in organischen Elektrolytbädern nicht beständig. Dies gilt auch für die übliche PVC-Ummantelung der Stromleiterbahnen für den Elektrolytstrom Bei Verwendung einer solchen Anordnung ist daher mit einer Aufwachsung von Metall auf den Stromschienen zu rechnen. Erfindungsgemäß wird dieses Problem dadurch gelöst, dass der Tragarm als Hohlkörper aus Stahl besteht, mit einem Kern aus Polyphenylensulfid. In diesem Kern aus Isolationsmaterial ist die Stromschiene für den Elektrolysestrom angeordnet. Erst im Trommelinneren wird im Lager des Tragarms der Anschluss zwischen Stromschiene und Kontaktbirne in der Ware hergestellt. Durch diese Art der Konstruktion entfällt die Notwendigkeit, die
 Stromschiene zusätzlich gegen ungewünschtes Aufwachsen von Metall zu schützen. Der Tragarm selber liegt nicht am elektrischen Potential und wird zusätzlich außen durch eine aufgebrachte Kunststoffschicht in bevorzugter Weise aus PVDF (Polyvinylidenfluorid) oder thermoplastischen Fluorkohlenstoffen auf der Basis von Ethylen und Chlortrifluorethylen geschützt.

25

Die nachfolgende Figur 1 soll die Erfindung näher erläutern. Die Ziffer 1 bezeichnet den Tragrahmen mit Auflagebock, der die einzelnen Elemente der Vorrichtung, die Galvanisiertrommel, die Antriebseinheit und die Tragarme enthält. Am Tragrahmen sind Transportaufnahmen 4 angeordnet, die zum Absenken oder Heben der Vorrichtung in die jeweiligen Elektrolyt- oder Spülbäder dienen.

Im Tragrahmen ist der gekapselte Antriebsmotor 3 angeordnet, der elektrisch isoliert aufgehängt ist und über eine gasdichte Wellenzuführung 5 verfügt. Am Ende

der Welle ist ein Antriebszahnrad 6 angeordnet, das in bevorzugter Weise aus Polyphenylensulfid besteht. Über diese Antriebszahnräder wird die Galvanisiertrommel 13, die bevorzugt aus glasfaserverstärktem Polyphenylensulfid besteht, angetrieben. Die Galvanisiertrommel 13 ist über die Tragarme 11 mit dem Tragrahmen 1 verbunden. Die Tragarme 11 bestehen in bevorzugter Weise aus Edelstahl, sind hohl und außen beschichtet mit fluorhaltigen Polymeren. Im Hohlraum der Tragarme 11 befindet sich Isolationsmaterial, in dem die Stromschienen für den Elektrolysestrom angeordnet sind 9, 10. Die Ziffer 12 bezeichnet den Lagerbock für die Galvanisiertrommel. Die Galvanisiertrommel besitzt perforierte Seitenwände 14 sowie ein perforiertes Innenrohr 15, das seitlich offen ist. Durch dieses Rohr kann vorzugsweise eine innere Hilfsanode 17 in die Trommel eingeführt werden, um höhere Elektrolytkonzentrationen am Beschichtungsmaterial zu erzielen. Die Ziffer 18 bezeichnet die in der Trommel angeordneten Abnahmekontakte, die vorzugsweise aus Kupfer bestehen.

Im Inneren der Galvanisiertrommel befinden sich weiterhin flexible Stromübertragungskontakte 16.

15

Die Ziffer 9 bezeichnet die Stromzuleitung für das Beschichtungsgut. Diese ist innerhalb der Trommelhalterung isoliert. Die Ziffer 7 bezeichnet die Inertgasentlüftung des Gehäuses der Antriebseinheit mit Rückschlagklappe.

Mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung können qualitativ hochwertige Beschichtungen mit Aluminium oder Aluminiumlegierungen vorgenommen werden. Auch Beschichtungen mit Magnesium und Magnesiumlegierungen sind möglich, wobei dann die entsprechenden magnesiumalkylhaltigen Elektrolyte eingesetzt werden. Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist dabei lange haltbar und kann auch in wässrigen Systemen, beispielsweise für Spülvorgänge, eingesetzt werden.

WO 03/012176 PCT/EP02/08329

## Bezugszeichen

	1.	Auflagebock
	2.	Stromschiene
5	3.	Gekapselter Antriebsmotor, elektrisch isoliert aufgehängt
	4.	Transportaufnahmen
	5.	Gasdichte Wellendurchführung
	6.	Antriebszahnräder
	7.	Inertgasentlüftung des Motorgehäuses mit Rückschlagklappe
10	8.	Inertgasspülventil
	9.	Stromzuleitung für Beschichtungsgut, isoliert innerhalb Trommelhalterung
	10.	Isolationsmaterial innerhalb Halterung
	11.	Trommelhalterung aus Edelstahl, außen beschichtet mit PVDF/Halar
	12.	Lagerbock für Trommel
15	13.	Trommel aus Glasfaser verstärktes PPS
	14.	Perforierte Seitenwände
	15.	Perforiertes Innenrohr
	16.	Flexible Stromübertragungskontakte

Innere Hilfsanode

20 18. Abnahmekontakte

17.

#### **Patentansprüche**

Vorrichtung zum galvanischen Abscheiden von Aluminium und/oder Legierungen aus Aluminium aus metallorganischen aluminiumalkylkomplexhaltigen Elektrolyten auf zu beschichtenden Materialien bestehend aus einem Tragrahmen mit Auflagebock und Transportaufnahmen,
mindestens einer Galvanisiertrommel, mindestens einer Antriebseinheit
für die Galvanisiertrommel und einem oder mehreren Tragarmen für die
Galvanisiertrommel, dadurch gekennzeichnet, dass

10

5

die Antriebseinheit (3) in einem gekapselten gasdichten Gehäuse angeordnet ist,

15

die Galvanisiertrommel (13) ein perforiertes Innenrohr (15) besitzt, das entlang ihrer Längsachse angeordnet und seitlich geöffnet ist und wobei die seitlichen Öffnungen direkt gegenüber der Elektrolyteinspeisung im Elektrolytbehälter angeordnet sind,

20

die Galvanisiertrommel (13) aus einem Material besteht, das sowohl in wässrigen als auch in metallorganischen Elektrolyten bei Temperaturen bis 110 °C beständig ist.

25

 Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Galvanisiertrommel (13) aus mit mindestens 40 Gew-% mit Glasfaser verstärktem Polyphenylensulfid besteht.

45

 Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Antriebseinheit (3) mit einer automatischen Spül- und Druckhaltevorrichtung für Inertgas versehen ist.

30

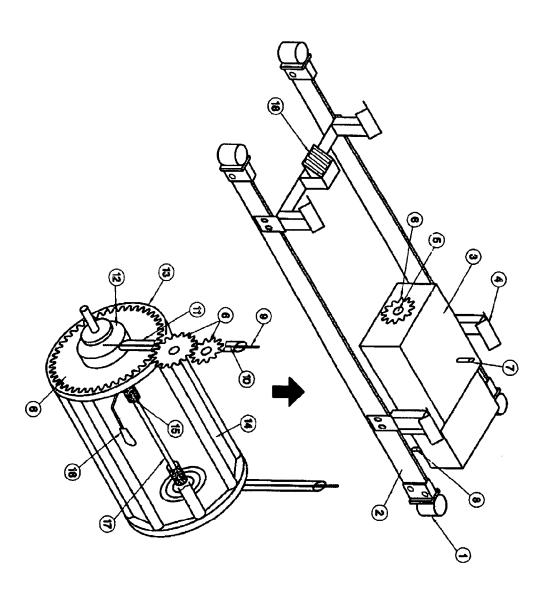
4. Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass im Innenrohr (15) zur Steigerung der Metallionenkonzentration eine Hilfsanode (17) angeordnet ist, WO 03/012176 PCT/EP02/08329

5

10

15

- 5. Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Antriebseinheit (3) eine Antriebswelle aufweist, die über eine gasdichte Wellendurchführung (5) aus Polytetrafluorethylen durch die Gehäusewand der Antriebseinheit (3) geführt wird.
- 6. Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Tragarme (11) Hohlkörper aus Stahl sind und mit einem Kern (10) aus Polyphenylensulfid ausgerüstet sind.
- 7. Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Tragarme an der Außenseite mit einer Kunststoffschicht aus Polyvinylidenfluorid oder einem thermoplastischen Fluorkohlenstoff auf Basis von Ethylen und Chlortrifluorethylen beschichtet sind.
- 8. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Kern aus Polyphenylensulfid die Stromschienen für den Elektrolysestrom angeordnet sind.



#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 02/08329

a. classification of subject matter IPC 7 C25D17/20 C25D17/16 C25D17/06 C25D17/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C25D IPC 7 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category ° Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. US 3 767 554 A (NOONAN W) 1,2 Α 23 October 1973 (1973-10-23) column 3; claims DE 195 19 492 A (MIELE & CIE) 1,2 Α 28 November 1996 (1996-11-28) column 2, line 52-62; claims 1,3,4 A US 4 287 672 A (HENIG HANS) 1,2 8 September 1981 (1981-09-08) column 5, line 46-51 EP D 857 516 A (PROTECTIVE FINISHING GROUP Α 1,3 LIM) 12 August 1998 (1998-08-12) column 2, line 12-28 column 4, line 16 -column 5, line 23 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) involve an inventive step when the document is taken alone 'Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means in the art. document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 31 October 2002 07/11/2002 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Zech, N Fax: (+31-70) 340-3016

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interational Application No PCT/EP 02/08329

		PCI/EP 02/08329
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Α	CH 537 984 A (UNIVERSO SA) 15 June 1973 (1973-06-15) the whole document	1,4
Α .	DE 195 41 231 A (HENIG HANS) 7 May 1997 (1997-05-07) column 7, line 45 -column 8, line 18	1,4
A	US 4 994 163 A (LIN SHENG R) 19 February 1991 (1991-02-19) figures 2-4	1,4
А	DATABASE WPI Section Ch, Week 197545 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M13, AN 1975-75078W XP002185826 & JP 50 031861 B (KITASHIRO K), 15 October 1975 (1975-10-15) abstract	1,5
A	EP 0 209 015 A (SIEMENS AG) 21 January 1987 (1987-01-21) column 3, paragraph 4 column 4, paragraph 4; figure	1
Α	US 3 479 272 A (SANDROCK PAUL W) 18 November 1969 (1969-11-18) column 2, paragraph 3	1
Α	US 3 969 212 A (SINGLETON ALBERT ET AL) 13 July 1976 (1976-07-13) column 8, line 8-19	5
A	DE 298 18 476 U (LINNHOFF & PASTERNAK GMBH) 14 January 1999 (1999-01-14) page 2, line 31-33 page 3, line 20,21 figure	7

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No PCT/EP 02/08329

					_		
	atent document d in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US	3767554	Α	23-10-1973	US	3716470	A	13-02-1973
DE	19519492	Α	28-11-1996	DE	19519492	A1	28-11-1996
US	4287672	Α	08-09-1981	DE	2836183		21-02-1980
				AT	363293		27-07-1981
				AT	554979		15-12-1980
				CH	642163		30-03-1984
				FR	2433719		14-03-1980
				NL	7906292		20-02-1980
				SE 	7906833 	A 	19-02-1980 
ΕP	0857516	Α	12-08-1998	GB	2321864		12-08-1998
				EP	0857516	A2	12-08-1998
СН	537984	Α	15-06-1973	NONE			
DE	19541231	Α	07-05-1997	DE	19541231	A1	07-05-1997
US	4994163	A	19-02-1991	NONE			
JP	50031861	В	15-10-1975	NONE			
EP	0209015	Α	21-01-1987	 AT	41178	 T	 15-03-1989
				ΑT	37568	T	15-10-1988
				AT	50292	T	15-02-1990
				CA	1296290		25-02-1992
				CA	1296291		25-02-1992
				DE	3660818		03-11-1988
				DE	3662281		13-04-1989
				DE	3668917		15-03-1990
				EP	0209766		28-01-1987
				EP	0209015		21-01-1987
				EP	0209016		21-01-1987
				JP	62013597		22-01-1987
				JP	62013598		22-01-1987
				US US	4670120 4701248		02-06-1987 20-10-1987
us	3479272	Α	18-11-1969	NONE			
115	3969212	A	13-07-1976	CA	1034349	A1	 11-07-1978
-	COULTE	• •	10 0/ 15/0	DE	2614375		21-10-1976
				GB	1549728		08-08-1979
				JΡ	51122628		26-10-1976
				UF	31122020	^	20 10 1570

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interestionales Aktenzeichen
PCT/EP 02/08329

		101721 027	
A KLASSI IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C25D17/20 C25D17/16 C25D17/0	6 C25D17/00	
Nach der Int	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	sifikation und der IPK	_
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchier IPK 7	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo C25D	le)	
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weil diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evil. verwendete S	uchbegriffe)
EPO-In	ternal, PAJ, WPI Data		
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Α	US 3 767 554 A (NOONAN W) 23. Oktober 1973 (1973-10-23) Spalte 3; Ansprüche		1,2
A	DE 195 19 492 A (MIELE & CIE) 28. November 1996 (1996-11-28) Spalte 2, Zeile 52-62; Ansprüche	1,3,4	1,2
A	US 4 287 672 A (HENIG HANS) 8. September 1981 (1981-09-08) Spalte 5, Zeile 46-51		1,2
A	EP 0 857 516 A (PROTECTIVE FINISH LIM) 12. August 1998 (1998-08-12) Spalte 2, Zeile 12-28 Spalte 4, Zeile 16 -Spalte 5, Zei		1,3
		./	
		,	
	I tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
"A" Veröffe aber n "E" älteres Anme "L" Veröffel	ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur Erfindung zugrundellegenden Prinzips of Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeut kann allein aufgrund dieser Veröffentlich erfinderischer Tätigkeit beruhend betrach	worden ist und mit der zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden tung; die beanspruchte Erfindung hung nicht als neu oder auf chieft werden.
ausge "O" Veröffe eine B "P" Veröffe	ich vie aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (inbrt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht entlichung die vor den internationalen. Anneh	kann nicht als auf erfinderischer Tätigke werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann i *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben	eit berunend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und naheliegend ist
Datum des	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Red	cherchenberichts
3	1. Oktober 2002	07/11/2002	
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europälsches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Zech, N	

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/08329

		PCT/EP 02/08329
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommend	den Teile Betr. Anspruch Nr.
A	CH 537 984 A (UNIVERSO SA) 15. Juni 1973 (1973-06-15) das ganze Dokument	1,4
A	DE 195 41 231 A (HENIG HANS) 7. Mai 1997 (1997-05-07) Spalte 7, Zeile 45 -Spalte 8, Zeile 18	1,4
A	US 4 994 163 A (LIN SHENG R) 19. Februar 1991 (1991-02-19) Abbildungen 2-4	1,4
Α	DATABASE WPI Section Ch, Week 197545 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M13, AN 1975-75078W XP002185826 & JP 50 031861 B (KITASHIRO K), 15. Oktober 1975 (1975-10-15) Zusammenfassung	1,5
A	EP 0 209 015 A (SIEMENS AG) 21. Januar 1987 (1987-01-21) Spalte 3, Absatz 4 Spalte 4, Absatz 4; Abbildung	1
Α	US 3 479 272 A (SANDROCK PAUL W) 18. November 1969 (1969–11–18) Spalte 2, Absatz 3	1
A	US 3 969 212 A (SINGLETON ALBERT ET AL) 13. Juli 1976 (1976-07-13) Spalte 8, Zeile 8-19	5
Α	DE 298 18 476 U (LINNHOFF & PASTERNAK GMBH) 14. Januar 1999 (1999-01-14) Seite 2, Zeile 31-33 Seite 3, Zeile 20,21 Abbildung	7

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interptionales Aktenzeichen PCT/EP 02/08329

					_		
	echerchenbericht rtes Patentdokumen	ıt	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US	3767554	Α	23-10-1973	US	3716470	Α	13-02-1973
DE	19519492	Α	28-11-1996	DE	19519492	A1	28-11-1996
US.	4287672	Α	08-09-1981	DE	2836183		21-02-1980
				ΑT	363293	В	<b>27-07-198</b> 1
				ΑT	554979	Α	15-12-1980
				CH	642163	<b>A</b> 5	30-03-1984
				FR	2433719	A1	14-03-1980
				NL	7906292	A .B.	20-02-1980
				SE	7906833		19-02-1980
EP.	0857516	———— А	12-08-1998	GB	2321864		12-08-1998
				EP	0857516	A2	12-08-1998
СН	537984	Α	15-06-1973	KEINE			
DE	19541231	Α	07-05-1997	DE	19541231	A1	07-05-1997
US	4994163	Α	19-02-1991	KEINE			
JP	50031861	В	15-10-1975	KEINE		<del></del>	
EP	0209015	<b>-</b>	21-01-1987	AT	41178	T	15-03-1989
				ΑT	37568	T	15-10-1988
				ΑT	5 <b>0</b> 2 <b>9</b> 2	T	15-02-1990
				CA	1296290	A1	25-02-1992
				CA	1296291	A1	25-02-1992
				DE	3660818		03-11-1988
				DE	3662281		13-04-1989
				DĒ	3668917		15-03-1990
				ĒΡ	0209766		28-01-1987
				ĒP	0209015		21-01-1987
				ĒΡ	0209016		21-01-1987
				ĴΡ	62013597		22-01-1987
				JP	62013598		22-01-1987
				US	4670120		02-06-1987
				US	4701248		20-10-1987
US	3479272	Α	18-11-1969	KEINE			
US	3969212		13-07-1976	CA	1034349	A1	11-07-1978
			. =	DE	2614375		21-10-1976
				GB	1549728		08-08-1979
				JP	51122628		26-10-1976
				O1	31122020	,,	20 20 25,0